ie Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium mit Hilfe von Chromkomplexen

Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

G. Seki Takayama A.

aus Concepción (Chile)

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Die Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium mit Hilfe von Chromkomplexen

Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

G. Seki Takayama A.

aus Concepción (Chile)

Marburg 1969

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes

UNIV. LEIDEN BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 25. 6. 1969

Tag der mündlichen Prüfung am: 2.7.1969

Berichterstatter: Prof. Dr. C. Mahr

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Starke

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Die indirekte komplexometrische Bestimmung von Quecksilber und Wismut 7

I. Problemstellung 7

II. Indirekte komplexometrische Quecksilberbestimmung 8

1) Direkte Bestimmung des Quecksilbers, Übersicht 8

2) Verhalten des Quecksilbers gegen ÄDTA bei pH 4,5 9

3) Komplexometrische Rücktitration des Cr(III) mit Cu(II) 9

4) Komplexometrische Rücktitration des Cr(III) in Gegenwart von Hg(II) mit Cu(II) 11

5) Versuche zum Auflösen des Hg-reineckates 11

6) Arbeitsvorschrift für die Hg-Bestimmung 12

III. Indirekte komplexometrische Bestimmung des Wismuts 16

1) Prinzip des Verfahrens 16

2) Versuche zum Auflösen des Niederschlages 17

3) Abänderung des Filtrationsvorganges 17

4) Arbeitsvorschrift für die Bi-Bestimmung 18

IV. Versuche zur komplexometrischen Bestimmung des Cadmiums 21

B. Photometrische Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium über den Chrom-ÄDTA-Komplex 22

I. Grundlage der Verfahren 22

II. Indirekte photometrische Bestimmung des Quecksilbers 25
1) Voraussetzungen unter denen das Cr(III) im Reineckat-Ion zu bestimmen ist 25
a) Eichkurve für die Quecksilberbestimmung 25
b) Rechnerische Auswertung 26
c) Weitere Bedingungen für die indirekte photometrische Quecksilberbestimmung 28
2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Quecksilbers 29
III. Indirekte photometrische Bestimmung des Wismuts 31
1) Überprüfung der photometrischen Bestimmung des Chroms im Wismut-hexacyano-chromat(III) 31
a) Eichkurve für die indirekte photometrische Wismutbestimmung am Spektralphotometer PMQ II 31
b) Eichkurve für die indirekte photometrische Wismutbestimmung am Filterphotometer "Elko II" 32
c) Eichkurve für die indirekte photometrische Wismutbestimmung am Filterphotometer "Eppendorf" 33
2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Wismuts 34
IV. Indirekte photometrische Bestimmung des Cadmiums 37
1) Prinzip der Bestimmung 37
a) Eichkurve für die Cadmiumbestimmung über den Cadmium-thiocarbamid-reineckat-Niederschlag 37

2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Cadmiums 39

V. Zusammenfassung der Abschnitte A und B 42

C. Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander mit Jodid als Bezugsstandard 43

I. Problemstellung 43

II. Methode zur Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander 48

1) Bestimmung der Summe der Konzentrationen an Chlorid und Bromid 48

2) Bestimmung von Bromid 52

3) Bestimmung des Chlorids 55

4) Arbeitsvorschrift für die Chlorid-Bromid-bestimmung 56

III. Zusammenfassung des Abschnittes C 60

D. Literaturverzeichnis 61

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0066

A. Die indirekte komplexometrische Bestimmung von Quecksilber und Wismut

I. Problemstellung

Chromkomplexe als analytische Reagentien werden vor allem in den Arbeiten von C. Mahr [1,2,3,4,5,6,7,8,9] verwendet. Einige der darin vorgeschlagenen Verfahren sind von anderer Seite benutzt bzw. weiterentwickelt worden [10,11].

In den letzten Jahrzehnten hat sich der Teil der analytischen Forschung, der sich mit neuen Reagentien befaßte, jedoch vorzugsweise zunächst mit der Ausarbeitung photometrischer Verfahren, später mit den neuen komplexometrischen Titrationen beschäftigt, so daß die vorgeschlagenen Methoden nur geringe Beachtung fanden. Erst Ackermann erkannte, daß eine Kombination der oft wenig selektiven komplexometrischen Titrationen mit der hoch selektiven Ausfällung durch Spezialreagentien Vorteile bringen kann, und er zeigte am Beispiel des Cu(I)-reineckates, daß die Titration des Chroms im $Cu[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ mit ÄDTA zu einer sehr brauchbaren Cu-Bestimmung führen kann [12]. Ackermann fällte das Cu(II) als Cu(I)-reineckat aus und löste es mit konzentrierter Salpetersäure. Bei pH 4,5 wurde die Summe Cu(II) und Cr(III) mit ÄDTA im Überschuß komplexiert und der Überschuß mit einer Cu(II)-Lösung und Calcein als Fluoreszenz-Indikator titriert.

Diese Veröffentlichung war der Anlaß, die schon früher von C. Mahr benutzten Analysenverfahren mit den chromhaltigen Komplexen $[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]^-$ und $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ daraufhin zu unter-

suchen, ob die komplexometrische Titration des Chroms zu einer Vereinfachung der früher beschriebenen Methoden führen könne.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen führten zu neuen Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium.

II. Indirekte komplexometrische Quecksilber-Bestimmung

1) Direkte Bestimmung des Quecksilbers, Übersicht

Quecksilber kann komplexometrisch nur in der zweiwertigen Stufe erfaßt werden. Direkt kann Quecksilber unter Verwendung des Systems Cu-ÄDTA-PAN in essigsaurer Lösung titriert werden. Bei dieser Titration von Hg(II) mit ÄDTA in Gegenwart von Cu-ÄDTA-Komplex und des Farbstoffes PAN, der recht selektiv und sehr scharf auf Cu(II) anspricht, entsteht der violett gefärbte Cu-PAN-Komplex. Am Ende der Titration nimmt die Cu(II)-Konzentration sprunghaft ab und der Cu-PAN-Komplex wird wieder zerlegt, wobei die Farbe nach gelb umschlägt [13]. Verschiedene Indikatoren sprechen auf Hg direkt an und können für die komplexometrische Titration herangezogen werden. Xylenolorange und Methylthymolblau geben in mit Urotropin gepufferten Lösungen scharfe Umschläge [14]. Diphenylcarbazid mit Zusatz einer kleinen Menge o-Phenanthrolin wurde auch als direkter Indikator vorgeschlagen [15].

Mit Ausnahme der Erdalkalimetalle stören alle Elemente, die mit ÄDTA reagieren, quantitativ die Bestimmung von Hg. Das bedeutet, daß sie unter den vorgeschriebenen Bedingungen mit-

titriert werden. Es sind nur wenige Maskierungsmittel bekannt, die in Gegenwart von Hg zur Ausschaltung der störenden Elemente verwendet werden können. Z.B. Fluorid wird als Maskierungsmittel für Aluminium benutzt [16,17].

Unter den zahlreichen Möglichkeiten zur Fällung des Hg gehört die Abscheidung als Hg(II)-reineckat zu den selektivsten [4]. Die Fällung kann in stark saurer Lösung, auch in Gegenwart von HCl, durchgeführt werden. Nur Au, Ag und Tl(I) sowie Pb in hoher Konzentration stören. Die gravimetrische Bestimmung der Niederschlagsmenge ist langwierig und wegen der Flüchtigkeit aller Quecksilber-Verbindungen nicht ohne Fehlerquellen. Auch die schon in der Originalarbeit [4] beschriebene maßanalytische Erfassung des Niederschlages, wobei das Chrom zu Chromat oxidiert und dieses jodometrisch titriert wird, ist umständlich. Deshalb erschien es lohnend, die Möglichkeit zur Titration des Niederschlages mit ÄDTA zu prüfen.

2) Verhalten des Hg gegen ÄDTA bei pH 4,5

Entsprechend dem Vorgehen von Ackermann [12] sollte das Chrom des $Hg[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ mit ÄDTA bei einem pH-Wert von ungefähr 4,5 titriert werden. Es war daher zunächst zu prüfen, ob bei diesem pH-Wert auch Hg mit erfaßt wird.

Die durchgeführten Versuche ergaben auch bei einigen Variationen der Verfahren keinen ÄDTA-Verbrauch für Quecksilber.

3) Komplexometrische Rücktitration des Cr(III) mit Cu(II)

Da, anders als bei der Cu-Bestimmung nach Ackermann [12], bei der komplexometrischen Titration des Chroms aus dem $Hg[Rcke]_2$

kein Cu(II) in der Auflösung des Niederschlages vorhanden ist, wurde zunächst geprüft, wie unter diesen Umständen die Rücktitration der mit einem ÄDTA-Überschuß versetzten Cr(III)-Lösung durch Cu(II) verläuft:

Eine bestimmte Menge Cr(III)-Lösung wurde mit Acetat-Puffer auf pH 4,5 gebracht, ein bekanntes Volumen 0,1 m-ÄDTA hinzugegeben, mit bidestilliertem Wasser auf etwa 150 ml verdünnt und zum Sieden erhitzt. Nach 15 min Kochen wurde bei 70°C mit einer Cu(II)-Lösung gegen Calcein als Fluoreszenz-Indikator titriert.

Das Verfahren erwies sich als brauchbar, in einer Versuchsreihe wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1

Cr(III) gegeben	mg gefunden	Abweichung mg	Fehler %
40,00	39,62	-0,38	-0,95
36,40	36,34	-0,06	-0,16
44,00	44,60	+0,60	+1,36
39,60	39,62	+0,02	+0,06
36,80	37,18	+0,38	+1,03
38,00	38,00	0,00	0,00
40,00	40,04	+0,04	+0,10

Die Titration muß in einem verdunkelten Raum unter Bestrahlung der Lösung mit einer UV-Lampe durchgeführt werden. Die Erkennung des Endpunktes erfordert einige Übung.

Auf Grund der guten Ergebnisse wurde die Rücktitration des Cr in Gegenwart von Hg untersucht.

4) Komplexometrische Rücktitration des Cr(III) in Gegenwart von Hg(II) mit Cu(II)

Zu einer bekannten Menge Cr(III) wurde eine bestimmte Menge Hg(II) und etwas NaCl oder KBr für die Maskierung des Hg gegeben, alles mit Acetat-Puffer auf pH 4,5 gebracht, dann wurde ein abgemessenes Volumen 0,1 m-ÄDTA-Lösung hinzugegeben und mit bidest. Wasser auf etwa 150 ml verdünnt. Nach einer Kochzeit von 15 min wurde bei 70°C mit einer Cu(II)-Lösung gegen Calcein als Fluoreszenz-Indikator titriert:

Tabelle 2

Cr(III) gegeben	mg gefunden	Abweichung mg	Fehler %
40,00	39,62	-0,38	-0,95
40,00	40,56	+0,56	+1,40
39,80	40,56	+0,76	+1,90
38,00	38,00	0,00	0,00
38,40	38,00	+0,40	+1,04
19,30	19,08	-0,22	-1,10
40,00	39,62	-0,38	-0,95

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Methode prinzipiell durchführbar ist. Die beabsichtigte Hg-Bestimmung konnte jedoch damit noch nicht als praktikabel betrachtet werden, denn es ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten, als der gefällte Hg-reineckat-Niederschlag gelöst werden sollte.

5) Versuche zum Auflösen des Hg-reineckates

Es wurden mehrere Möglichkeiten untersucht, um den Niederschlag lösen zu können. Man konnte ihn weder mit TCA noch mit HNO_3 oder irgendeiner anderen Säure auflösen, noch mit alka-

lischer H_2O_2-Lösung. KCN, das in der Originalarbeit [4] zum Auflösen benutzt wurde, erwies sich als ungünstig, weil man bei pH 4,5 arbeiten muß (Entwicklung von HCN). Mit einer heißen Lösung von KBr + $KBrO_3$ konnte man den Niederschlag auflösen, aber es bildete sich Chromat, das auch unerwünscht ist, weil man erst hätte reduzieren müssen. Mit KBr löste sich der Niederschlag auch auf; aber es hatte den Nachteil, daß man lange erwärmen mußte. Schließlich wurde gefunden, daß die Verwendung einer heißen konzentrierten Lösung von KJ die beste Methode für das Auflösen des Niederschlages darstellt.

Aus diesen Beobachtungen und Vorversuchen ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift, die an einer Lösung mit 2 mg/ml Hg(II), hergestellt durch entsprechendes Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Firma Riedel-de Haën, erprobt wurde.

6) Arbeitsvorschrift für die Hg-Bestimmung

Reagentien:

a) Konzentrierte HCl-Lösung, D_{20} 1,186 der Firma Riedel-de Haën.
b) Reineckesalz-Lösung: Man löst die nötige Menge des Reineckesalzes in HCl-Lösung (1:5) auf und filtriert. Diese Reagenzlösung muß für jede Bestimmung frisch hergestellt werden, sie sollte innerhalb 15 min nach Ansatz verbraucht werden.
c) KJ-Lösung: 3,5 g KJ werden in 10 ml bidest. Wasser pro Probe gelöst.
d) Acetatpufferlösung: Hergestellt durch Mischen von 1 n-Essigsäure und 1 n-Natriumacetatlösung und elektrometrisch kontrolliert.

e) 0,05 m ÄDTA-Lösung: 18,61 g ÄDTA werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

f) 2 mg/ml Cu(II)-Lösung: Hergestellt durch entsprechendes Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Firma Riedel-de Haën, die 20 g Cu(II) enthält.

g) Indikatorgemisch : Calcein und Kaliumnitrat werden im Massenverhältnis 1:100 verrieben.

Durchführung der Bestimmung

Man füllt die saure Quecksilber-Lösung, die bis zu etwa 50 mg Hg(II) enthalten kann, mit bidest. Wasser und so viel HCl, daß die Lösung 0,5 n an HCl ist, auf ein Volumen von ungefähr 200 ml auf. In einem Wasserbad erwärmt man die Lösung auf ungefähr 80°C. Um Hg-Verlust durch Verdampfen zu vermeiden, verschließt man das Becherglas mit einem Rundkolben, der mit kaltem Wasser gefüllt ist und als Rücklaufkühler dient. Man löst die nötige Menge des Reineckesalzes (je 50 mg Salz für 10 mg Hg(II)) in HCl-Lösung (1:5) auf und filtriert. In die heiße Hg-Lösung gibt man tropfenweise die Reineckesalz-Lösung unter Umrühren hinzu. Nach der Fällung beläßt man das Becherglas einige Minuten im Wasserbad, dann läßt man die Lösung außerhalb des Wasserbades etwas abkühlen und filtriert noch in warmem Zustand durch einen Glasfiltertiegel G4. Den Niederschlag wäscht man zuerst mit Wasser, das etwas HCl enthält, sodann mit warmem Wasser aus, bis das Filtrat frei vom Reineckesalz ist. Man bringt den Glasfiltertiegel in die Absaugevorrichtung. Inzwischen erhitzt man die KJ-Lösung c) fast bis zum Kochen und gießt sie über den Niederschlag. Man läßt

so lange einwirken, bis der Niederschlag aufgelöst ist. Dann spült man unter ständigem Absaugen den Glasfiltertiegel mit warmem Wasser durch. Man bringt die Lösung in einen Weithals-Erlenmeyerkolben, fügt 10-15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 und eine abgemessene Menge von 0,05 m-ÄDTA-Lösung im Überschuß hinzu, erhitzt die Lösung und läßt sie mindestens 15 min lang kochen. Danach kühlt man sie auf 70°C ab, gibt etwa 50 mg des Indikatorgemisches hinzu und titriert mit Cu(II)-Lösung bis zum Auslöschen der Fluoreszenz des Indikators. Man arbeitet mit einer UV-Lampe und in voller Dunkelheit.

Eine Reihe von Analysen, die nach dieser Vorschrift durchgeführt worden sind, findet man in der Tabelle 3.

Tabelle 3

Komplexometrische Hg-Bestimmung

Nr.	Hg mg		Abweichung	Fehler
	gegeben	gefunden	mg	%
1	40,00	40,13	+0,13	+0,32
2	40,00	39,97	-0,03	-0,07
3	40,00	40,27	+0,27	+0,67
4	40,00	40,27	+0,27	+0,67
5	37,60	37,89	+0,30	+0,78
6	38,00	37,90	-0,10	-0,27
7	37,00	36,94	-0,06	-0,16
8	38,60	38,89	+0,29	+0,74
9	37,72	37,26	-0,46	-1,21
10	35,44	35,34	-0,10	-0,28
11	35,88	36,14	+0,26	+0,72
12	37,12	36,35	-0,77	-2,00
13	35,88	36,66	+0,78	+2,10
14	37,72	37,84	+0,12	+0,30
15	38,88	38,94	+0,06	+0,15
16	35,44	35,35	-0,09	-0,25
17	36,92	36,67	-0,25	-0,68
18	40,00	40,41	+0,41	+1,02
19	40,00	39,82	-0,18	-0,45

Standardabweichung S = $\pm$ 0,92

(Berechnung von S nach Formel auf Seite 28)

III. Indirekte komplexometrische Bestimmung des Wismuts

1) Prinzip des Verfahrens

Da sich die Komplexierung des Cr(III) mit Überschuß von ÄDTA-Lösung und Rücktitration dieses Überschusses mit Cu(II)-Salzlösung bei der indirekten Hg-Bestimmung als handliches Verfahren erwiesen hatte, sollte nun eine in ähnlicher Weise durchzuführende Bestimmung des Wismuts nach der Fällung als $Bi[Cr(SCN)_6]$[1] überprüft werden. Sie verläuft anders als beim Hg, weil hier nicht nur das Cr mit ÄDTA Komplexe bildet, sondern auch das Bi selbst. Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen, unter denen das Chrom in der beim Quecksilber beschriebenen Weise mit ÄDTA und Rücktitration mit Cu(II) bestimmt wird, auch Wismut vollständig erfaßt wird.

Es wurden Lösungen von Bi(III) und Cr(III) angesetzt, bei pH 4,5 mit ÄDTA im Überschuß versetzt, erhitzt und, wie beim Hg(II), mit Calcein als Indikator indirekt titriert. Vom Ergebnis wurde der in der Probe vorhandene Chromgehalt abgezogen, um die Wismutmenge zu erhalten. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Nr.	Bi mg		Abweichung	Fehler
	gegeben	gefunden	mg	%
1	80,00	79,23	-0,77	-0,90
2	80,00	79,58	-0,43	-0,50
3	40,00	40,17	+0,17	+0,40
4	40,00	40,17	+0,17	+0,40

2) Versuche zum Auflösen des Niederschlages

Auch hier ergaben sich wieder Schwierigkeiten, den Niederschlag vollständig zu lösen. Einwirkung von Thiocarbamid (TCA) ermöglichte zwar ein rasches Auflösen, jedoch störte TCA im weiteren Verlauf der Analyse durch Reaktion mit den Cu(II)-Ionen des Titrators. Sowohl eine Mischung von KJ + ÄDTA als auch reines ÄDTA lösten den $Bi[Cr(SCN)_6]$ Niederschlag; am zweckmäßigsten wäre es, nur ÄDTA zu benutzen; aber es war unmöglich, den Niederschlag in dem Glasfiltertiegel restlos zu lösen. Mehrere Versuche gaben stets einen großen negativen Fehler, der auf im Filter zurückgebliebene Niederschlagsreste zurückzuführen war.

3) Abänderung des Filtrationsvorganges

Zur Verbesserung des Ergebnisses wurde die bekannte Arbeitsweise angewendet, das ganze Filter samt Niederschlag in die lösende Flüssigkeit einzubringen. Dies war früher in der Regel eine umständliche Operation oder erforderte manuelles Geschick und erheblichen Zeitaufwand. Hier erwies sich die Verwendung des neuartigen Materiales "Millipore-Filter" als echter Fortschritt. Die von der Millipore-Filter GmbH hergestellten Membranfilter besitzen definierte und gleichmäßige Porengröße. Millipore-Filter der entsprechenden Porengröße halten auch sehr feine Niederschläge quantitativ zurück. Ihre große Filtrierfläche ermöglicht es, große Flüssigkeitsvolumina rasch zu filtrieren und dadurch auch beim Nachwaschen des Niederschlages die Fehler durch Lösungsverluste klein zu halten. Je nach verwendetem Material sind sie säure- oder alkoholbe-

ständig. Man kann sie lange kochen, ohne daß sie zerstört wer=den. Durch diese Eigenschaften erwiesen sie sich als ausge=zeichnet für die Anwendung bei der folgenden Arbeitsvorschrift, die an Lösungen mit 2 mg/ml Bi(III), hergestellt durch entspre=chendes Ansäuren und Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Fa. Riedel-de Haën, durchgeführt wurde.

4) Arbeitsvorschrift für die Wismut-Bestimmung

Reagentien:

a) Konzentrierte HNO_3-Lösung, D_{20} 1,39 der Firma Riedel-de Haën.

b) 10 % Kalium-hexacyano-chromat(III)-Lösung: Man löst 2 g des Salzes in 20 ml bidest. Wasser. Diese Reagenzlösung muß für jede Bestimmung frisch hergestellt und bald verbraucht wer=den.

   Das $K_3[Cr(SCN)_6]$ wird nach Brauer [18] hergestellt. Man er=hitzt eine mäßig konzentrierte wäßrige Lösung von 6 Teilen KSCN und 5 Teilen Chromalaun zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbad und dampft in einer Schale so weit ein, bis das Ganze beim Erkalten zu einer roten Kristallmasse erstarrt. Diese wird mit absol. Alkohol extrahiert, in dem sich das Komplexsalz sehr leicht löst, während K_2SO_4 zurückbleibt. Nach dem Eindampfen der filtrierten Alkoholextrakte kristal=lisiert man das Salz noch mehrmals aus Alkohol um.

c) 0,05 m ÄDTA-Lösung: 18,61 g ÄDTA werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

d) Acetatpufferlösung: Hergestellt durch Mischen von 1 n-Essigsäure und 1 n-Natriumacetatlösung und elektrometrisch kontrolliert.

e) Indikatorgemisch: Calcein und Kaliumnitrat werden im Massenverhältnis 1:100 verrieben.

f) 2 mg/ml Cu(II)-Lösung: Hergestellt durch entsprechendes Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Firma Riedel-de Haën, die 20 g Cu(II) enthält.

Durchführung der Bestimmung:

Die Fällung wurde nach der von C. Mahr [1] vorgeschlagenen Vorschrift durchgeführt, aber anstelle des Glasfiltertiegels wurde eine Nutsche nach Hahn für Membranfilter benutzt und in diese ein Milliporefilter GSWP 0,22 µ eingelegt.

Zur Fällung des Wismuts versetzt man die etwa 0,3 bis 1 n-salpetersaure Lösung, die etwa 40 bis 130 mg Bi enthalten soll, in der Kälte mit einer 10%igen $K_3[Cr(SCN)_6]$-Lösung. Sofort oder nach Reiben der Becherglaswände mit einem Glasstab erscheint der ziegelrote Bi-Niederschlag. Die überstehende Flüssigkeit soll durch blauviolette Färbung den Überschuß des Fällungsmittels anzeigen. Nach kurzem Stehen wird durch das Membranfilter filtriert und mit kaltem bidest. Wasser gewaschen. Das Filterplättchen wird mit Hilfe einer Pinzette in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit der abgemessenen, überschüssigen Menge 0,05 m ÄDTA-Lösung versetzt. Man fügt 10 bis 15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 zu, erhitzt zum Sieden und läßt mindestens 15 min kochen. Nun kühlt man auf 70°C ab, fügt den Indikator hinzu und titriert mit Cu(II)-Lösung bis zum Verlöschen der Fluoreszenz des Indikators. Man arbeitet mit einer UV-Lampe und in der Dunkelheit.

Eine Reihe von Analysen, die nach dieser Vorschrift durchgeführt worden sind, findet man in Tabelle 5.

Tabelle 5

Indirekte komplexometrische Bi-Bestimmung

Nr.	Bi mg		Abweichung	Fehler
	gegeben	gefunden	mg	%
1	40,00	40,69	+0,69	+1,72
2	40,00	40,03	+0,03	+0,07
3	40,00	39,37	-0,63	-1,57
4	40,00	39,63	-0,37	-0,92
5	40,00	40,52	+0,52	+1,30
6	40,00	40,19	+0,19	+0,47
7	40,00	39,70	-0,30	-0,75
8	40,00	39,37	-0,63	-1,57
9	40,00	40,69	+0,69	+1,72
10	40,00	39,87	-0,13	-0,32
11	40,00	39,87	-0,13	-0,32
12	40,00	39,96	-0,04	-0,10

Standardabweichung = $\pm$ 1,14 %

IV. Versuche zur komplexometrischen Bestimmung des Cadmiums

Das Cadmium kann sehr selektiv als Cadmium-thiocarbamid-reineckat, $[Cd(TCA)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ gefällt werden [5]. Dadurch ist auch hier ein stöchiometrisches Verhältnis des zu bestimmenden Ions zum Chrom gegeben und das beim Quecksilber und Wismut ausgearbeitete Verfahren sollte prinzipiell anwendbar sein. Bedenklich war allerdings von vornherein, daß der Niederschlag TCA enthält, dessen störender Einfluß bereits beim Wismut erwähnt worden ist.

Es wurde versucht, den Niederschlag, der sich am besten in einer heißen konzentrierten KJ-Lösung löst, als Ausgangsprodukt für die komplexometrische Bestimmung des Cadmiums zu verwenden. Cr(III) wurde in Gegenwart von Cd(II) und TCA bei pH 4,5 mit einer 0,05 m ÄDTA-Lösung komplexiert und mit Cu(II) und Calcein als Indikator zurücktitriert. Der Indikator schlug aber nicht um, weil das Thiocarbamid mit Cu(II) reagiert und einen weißen Niederschlag gibt, der das Umschlagen des Indikators stört.

Da inzwischen Wege gefunden wurden, das Chrom photometrisch zu bestimmen, wurden diese Vorversuche aufgegeben.

B. Photometrische Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium über den Chrom-ÄDTA-Komplex

I. Grundlage der Verfahren

Bei der maßanalytischen Bestimmung des Chroms mit Äthylendiamin-tetraacetat fällt die rotviolette Farbe des Cr(III)-ÄDTA-Komplexes auf.

Cr(III) bildet in wäßriger Lösung je nach dem pH-Wert drei verschiedene, stabile Komplexe mit ÄDTA, die reversibel ineinander übergeführt werden können. Im stark sauren Medium, bei pH kleiner als 2, ist der violette Komplex $H[CrC_{10}H_{12}N_2O_8H_2O$ beständig, in mäßig saurer bis neutraler Lösung (pH-Bereich von ungefähr 2 bis etwa 7) das zugehörige, ebenfalls violette Anion $[CrC_{10}H_{12}N_2O_8H_2O]^-$. Oberhalb pH-Werte von etwa 7 gibt das koordinierte H_2O-Molekül ein Proton ab, und es bildet sich der blaue Hydroxokomplex $[CrOHC_{10}H_{12}N_2O_8]^{2-}$ [19,20,21].

Diese stark gefärbten Komplexe sind in Zusammenhang mit einer spektrophotometrischen Chrombestimmung von Přibil und Klubalová [22], Fernández und Alonso [23], Goryushina und Gaĭlis [24], Usatenko und Klimkovich [25] und den Boef et al. [26] untersucht worden. Im allgemeinen stimmen aber ihre Ergebnisse nicht überein in Bezug auf die Lage der Absorptionsbanden, die Farbabhängigkeit des Chrom-ÄDTA-Komplexes vom pH-Wert, vom Überschuß an ÄDTA und von der Kochzeit, die zur vollständigen Komplexierung notwendig ist. Přibil [22] fand ein Absorptionsmaximum bei 550 nm, Fernández [23] stellte zwei Absorptionsmaxima bei 396 nm und bei 538 nm fest. Furlani u.a.

[21] beschrieben bei pH-Werten von ungefähr 3 bis etwa 7 Maxi=
ma bei 391 nm und 542 nm und den Boef et al. [26] im sauren
Medium Absorptionsbanden bei 395 nm und 545 nm. Die beobachte=
ten Banden erfüllen das Lambert-Beersche Gesetz; dagegen
bleibt die Extinktion bei vorgegebener konstanter Wellenlänge
und Chelatkonzentration wegen der Umwandlung der 3 Komplexe
ineinander nur innerhalb begrenzter pH-Intervalle konstant [19].
Diese lassen sich aber durch geeignete Puffer leicht einhalten.

Auf Grund dieser in den erwähnten Arbeiten veröffentlichten
Ergebnisse erschien es möglich, eine indirekte photometrische
Bestimmung der Elemente Quecksilber, Wismut und Cadmium über
den Chrom-ÄDTA-Komplex zu entwickeln. Hierzu wurde zunächst
das Absorptionsspektrum von dem Cr(III)-ÄDTA-Komplex mit dem
Spektralphotometer PMQ II erneut durchgemessen unter den Bedin=
gungen, wie sie später bei der indirekten Bestimmung von Hg,
Bi und Cd vorliegen sollten:

Eine Cr(III)-Lösung, die 10 mg Cr(III) enthielt, wurde mit
Acetatpufferlösung pH 4,5 und überschüssiger 0,05 m-ÄDTA-
Lösung versetzt, 10 min gekocht, gekühlt, in ein 100 ml-Meß=
kölbchen gebracht und 30 min lang bei 20°C thermostatisiert.
Dann wurde das Absorptionsspektrum in 1,000 cm-Küvetten zwi=
schen 300 nm und 650 nm aufgenommen und die Lage der Maxima
bei 394 nm und 540 nm gefunden.

Die Farbe des Komplexes zeigte sich stabil; es wurde kein Ex=
tinktionsunterschied nach 24 Stunden festgestellt.

Es war damit die Grundlage geschaffen für die indirekte photo=
metrische Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium über
die Cr(III)-ÄDTA-Farbe, da anzunehmen war, daß die im sicht=

baren Bereich nicht absorbierenden Ionen Hg(II) , Bi(III) und Cd(II) die photometrische Erfassung des Chroms nicht stören würden, wenn die 540 nm-Bande zur photometrischen Bestimmung benutzt wurde.

II. Indirekte photometrische Bestimmung des Quecksilbers

1) Voraussetzungen unter denen das Cr(III) im Reineckat-Ion zu bestimmen ist

a) Eichkurve für die Quecksilber-Bestimmung

Es wurde eine größere Menge Hg-reineckat nach der Vorschrift, die schon für die indirekte komplexometrische Bestimmung des Elementes verwendet wurde (siehe Seite 13), gefällt und bei 105°C getrocknet. Mit dem getrockneten Niederschlag wurde wie folgt eine Eichkurve aufgenommen:

Verschiedene Mengen des Niederschlages wurden eingewogen, jede Probe in einen Erlenmeyerkolben mit breitem Hals gebracht, mit 15 ml 20%iger KJ-Lösung unter Erwärmung zur Lösung gebracht und dann mit überschüssiger 0,05 m-ÄDTA-Lösung (ungefähr 20-25 ml) sowie 15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 versetzt, 10 min lang gekocht, gekühlt, quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben gebracht, fast bis zur Marke aufgefüllt, 30 min bei 20°C thermostatisiert und dann das Volumen auf genau 100 ml eingestellt. Die Extinktion der verschiedenen Proben wurde am Filterphotometer "Eppendorf" in 1,000 cm-Küvetten mit dem Filter Hg 546 nm gegen bidest. Wasser als Vergleichslösung gemessen.

Es wurden folgende Werte erhalten:

mg $Hg(Rck)_2$/100 ml	Hg(II)/100 ml	Cr^E546
30,95	7,41	0,150
63,85	15,29	0,314
88,65	21,23	0,435
118,60	28,41	0,5825
154,80	37,080	0,760

Mit diesen Werten wurde eine Eichkurve gezeichnet, mit deren Hilfe die Analysenmessungen graphisch ausgewertet werden kön=nen.

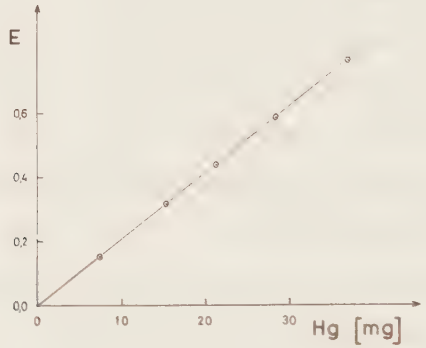

Abbildung 1: Eichkurve für die indirekte photometrische Hg-Bestimmung über den Cr(III)-ÄDTA-Komplex

b) Rechnerische Auswertung

Die Analysenwerte wurden aber nicht graphisch ermittelt, son=dern mit einem Olivetti Tisch-Computer "Programa 101" berech=net, weil das schneller, einfacher und sicherer war.

Zur Programmierung wurden folgende Formeln (nach Doerffel[27]) verwendet. Der lineare Korrelationskoeffizient r ist:

$$r = \frac{N\sum x_i\, y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2\right]\left[N\sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2\right]}}$$

Dabei ist x_i die Menge Quecksilber in mg; y_i die zugehörige Extinktion des Cr(III)-ÄDTA-Komplex.

Für r = 1 ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Menge des Metalls und der zugehörigen Extinktion gegeben (Doerffel [27]).

Es ergab sich für die Quecksilbereichkurve der Wert
r = 0,99999.

Da der r-Wert praktisch nicht von 1 abweicht, ist der lineare Zusammenhang zwischen der Metallmenge und der Extinktion gesichert. Die Ermittlung der Analysenergebnisse kann deshalb rechnerisch mit Hilfe der Regressionsrechnung erfolgen.

Für die bestmöglichen Werte "a" und "b" der Eichgeraden

$$y = a + bx \quad \text{(Regressionsrechnung) gilt:}$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - N\,\bar{x}\,\bar{y}}{\sum x_i^2 - N\,\bar{x}^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

Es bedeuten:

x_i = Metallmenge in mg

y_i = Extinktion

$\bar{x}$ = Arithmetisches Mittel der Metallmenge

$\bar{y}$ = Arithmetisches Mittel der Extinktionen

N = Anzahl der Wertepaare x_i, y_i

Für die Quecksilbereichkurve ergibt sich mit den Eichwerten von Seite 25

a = -0,00138

b = 0,02055 (Extinktionseinheiten pro mg Hg/100 ml)

für die Quecksilberbestimmung gilt damit:

$$y = -0{,}00138 + 0{,}02055\ x$$

$$x = \frac{y + 0{,}00138}{0{,}02055}$$

Setzt man an Stelle von y die Extinktion ($Cr^{E}546$) ein, so ergibt sich für x (= mg Quecksilbergehalt einer Analysenprobe):

$$x = \frac{Cr^{E}546 + 0{,}00138}{0{,}02055}\ \text{mg Hg(II)}$$

Für die Standardabweichung der Analysenwerte S_x (als prozentuale Abweichung berechnet) gilt:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{(x_i - x)\ 100}{x}\right)^2}{N - 1}} \quad \%$$

Es bedeuten:

x_i = experimentell gefundene Menge an Metall in mg

x = gegebene Menge an Metall in mg

N = Zahl der Analysen

c) Weitere Bedingungen für die indirekte photometrische Quecksilberbestimmung

Als es sicher war, daß man das Quecksilber indirekt über den Cr(III)-ÄDTA-Komplex photometrisch bestimmen konnte, wurden die besten Bedingungen für die Bestimmung gesucht. Es wurde gefunden, daß die Kochzeit auf 5 min erniedrigt werden kann, daß weder die Menge KJ noch der Überschuß an ÄDTA einen Einfluß haben, daß die Messung zwischen 15°C und 25°C durchgeführt werden kann und daß bei der Komplexierung der pH-Wert

in gewissen Grenzen schwanken kann, er soll jedoch zwischen 4 und 5 liegen. Die Methode wurde an einer Hg-Lösung überprüft, die 2 mg/ml Hg(II) enthielt und hergestellt war durch entsprechendes Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Fa. Riedel-de Haën.

2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Quecksilbers

Reagentien:

a) Konzentrierte HCl-Lösung, D_{20} 1,186 der Firma Riedel-de Haën.
b) Reineckesalzlösung: Man löst die nötige Menge des Reineckesalzes in HCl-Lösung (1:5) auf und filtriert. Diese Reagenzlösung muß für jede Bestimmung frisch hergestellt werden, sie sollte innerhalb 15 min nach Ansatz verbraucht werden.
c) Acetatpufferlösung: Hergestellt durch Mischen von 1 n-Essigsäure und 1 n-Natiumacetatlösung und elektrometrisch kontrolliert.
d) 0,05 m-ÄDTA-Lösung: 18,61 g ÄDTA werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

Durchführung der Bestimmung

Das Quecksilber wird so gefällt wie bei der komplexometrischen Bestimmung des Elementes(siehe A,II,6), aber in diesem Fall wird an Stelle eines Glasfiltertiegels ein Milliporefilter GSWP (Porendurchmesser 0,22 µm) benutzt. Das Filterplättchen wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und der Niederschlagsrest, der noch an den Wänden des oberen Teils der Nutsche nach Hahn hängen könnte, mit bidest. Wasser in den Kolben hineingespült. Nach Zugabe von 1-2 g festem KJ wird bis zum

Auflösen des Niederschlages erwärmt. Dann wird mit der nöti= gen Menge 0,05m-ÄDTA-Lösung (20 bis 25 ml) und 10 bis 15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 versetzt, 5 min gekocht und abge= kühlt. Nun wird die Lösung quantitativ in einen 100 ml-Meßkol= ben überführt und 30 bis 60 min bei 20°C thermostatisiert. Man füllt bis zur Marke auf und mißt die Extinktion in 1,000 cm-Küvetten am Photometer "Eppendorf" bei Verwendung des Filters Hg 546 nm gegen Wasser als Vergleichslösung.

Eine Reihe von Analysen, die nach dieser Vorschrift durchge= führt wurden, sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

Indirekte photometrische Bestimmung von Quecksilber

Filterphotometer "Eppendorf", 1,000 cm-Küvetten,
Filter: Hg 546 nm
Meßtemperatur: 20°C

Nr.	Hg(III) mg gegeben	gefunden	Fehler %
1	49,00	49,17	+0,35
2	49,00	48,73	-0,55
3	44,40	44,59	+0,43
4	38,80	38,99	+0,49
5	37,40	37,58	+0,48
6	26,20	26,34	+0,53
7	23,40	23,52	+0,51
8	21,40	21,47	+0,33
9	16,40	16,46	+0,37
10	12,20	11,98	-1,39

Standardabweichung = $\pm$ 0,75 %

III. Indirekte photometrische Bestimmung des Wismuts

1) Überprüfung der photometrischen Bestimmung des Chroms im Wismut-hexacyano-chromat(III)

Es wurde eine größere Menge $Bi[Cr(SCN)_6]$ gefällt (siehe Seite 19) und bei 120 bis 130°C getrocknet. Damit wurde dann eine Eichkurve aufgenommen.

a) Eichkurve für die indirekte photometrische Wismutbestimmung am Spektralphotometer PMQ II

Verschiedene Mengen des getrockneten Niederschlages wurden eingewogen, jede Probe in einen Breithals-Erlenmeyerkolben gebracht, mit überschüssiger 0,05 m-ÄDTA-Lösung (20-25 ml) und 15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 versetzt und unter Erwärmung zur Lösung gebracht, 15 min gekocht, abgekühlt, quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben gebracht, fast bis zur Marke aufgefüllt, 30 min lang bei 20°C thermostatisiert und dann genau auf 100 ml Volumen eingestellt. Die Extinktion der verschiedenen Proben wurde mit dem Spektralphotometer PMQ II bei 540 nm in 1,000 cm-Küvetten gegen bidest. Wasser als Vergleichslösung gemessen.

Es ergaben sich folgende Werte:

mg $Bi[Cr(SCN)_6]$/100 ml	Bi(III)/100 ml	Cr^E_{540}
63,5	21,77	0,212
101,1	34,66	0,337
123,95	42,50	0,415
148,95	51,07	0,500
173,13	59,36	0,580

Die Auswertung wurde wie bei der indirekten photometrischen Bestimmung des Quecksilbers durchgeführt (siehe Seite 26ff.).

Für die Wismuteichkurve ergaben sich die Werte:

$r = 0{,}99998$

$a = -0{,}002109$

$b = 0{,}009813$ (Extinktionseinheiten pro mg Bi/100 ml)

für die Wismutbestimmung gilt damit:

$$y = -0{,}002109 + 0{,}009813x$$

$$x = \frac{Cr^{E}540 + 0{,}002109}{0{,}009813} \text{ mg Bi(III)}$$

Es wurde untersucht, inwiefern Abänderung der Kochzeit, des ÄDTA-Überschusses, der Meßtemperatur und des pH-Wertes die Bestimmung beeinflussen, und festgestellt, daß die Kochzeit auf 5 min erniedrigt werden kann, daß der Überschuß an ÄDTA keinen Einfluß hat, daß die Meßtemperatur zwischen 15°C und 25°C schwanken darf und daß der pH-Wert bei der Komplexierung zwischen 4 und 5 liegen kann.

Die am Spektralphotometer PMQ II ausgearbeitete Methode konnte auch ohne weiteres auf die Filterphotometer "Elko II" und "Eppendorf" übertragen werden.

b) <u>Eichkurve für die indirekte photometrische Wismutbestimmung am Filterphotometer "Elko II"</u>

Nach dem gleichen Schema wie am Spektralphotometer PMQ II wird diese Eichkurve aufgenommen (siehe Seite 31).

Filter S 55, 1,000 cm-Küvetten, 20°C

mg $Bi[Cr(SCN)_6]$ pro 100 ml	Bi(III)/100 ml	Durchlaßgrad %	Cr^ES 55
63,5	21,77	62,32	0,205
101,1	34,66	47,20	0,326
123,95	42,50	40,05	0,397
148,95	51,07	33,41	0,476
173,13	59,36	28,10	0,551

und daraus für:

r = 0,99997

a = 0,00576

b = 0,0091996

c) Eichkurve für die indirekte photometrische Wismut= bestimmung am Filterphotometer "Eppendorf"

Die Eichlösungen wurden nach dem gleichen Schema wie schon für die Bestimmung am Spektralphotometer PMQ II beschrieben angesetzt (siehe Seite 31). In diesem Fall wurden das Filter Hg 546 nm, 1,000 cm-Küvetten benutzt.

Es ergaben sich folgende Werte:

mg $Bi[Cr(SCN)_6]$ pro 100 ml	Bi(III)/100 ml	Cr^E546
43,20	14,81	0,145
103,35	35,43	0,345
130,60	44,78	0,437
170,70	58,53	0,568

und daraus für:

r = 0,99998

a = 0,001904

b = 0,00979

In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse von 16 Analysen zusammengestellt. Die benötigte Bi-Lösung enthielt 2 mg/ml Bi(III) und wurde hergestellt durch entsprechendes Verdünnen und Ansäuren einer FIXANAL-Lösung der Firma Riedel-de Haën.

2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Wismuts

Reagentien:

a) Konzentrierte HNO_3-Lösung, D_{20} 1,39 der Firma Riedel-de Haën.
b) 10 % Kalium-hexacyano-chromat(III)-Lösung: Man löst 2 g $K_3[Cr(SCN)_6]$ in 20 ml bidest. Wasser. Diese Reagenzlösung muß für jede Bestimmung frisch hergestellt und bald verbraucht werden.

   Das $K_3[Cr(SCN)_6]$ wird nach Brauer [18] hergestellt (siehe Seite 18).
c) 0,05 m-ÄDTA-Lösung: 18,61 g ÄDTA werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.
d) Acetatpufferlösung: Hergestellt durch Mischen von 1 n-Essigsäure und 1 n-Natriumacetatlösung und elektrometrisch kontrolliert.

Durchführung der Bestimmung

Das Wismut wird gefällt wie bei der indirekten komplexometrischen Bestimmung dieses Elementes (siehe Seite 19). Das Filterplättchen mit dem Niederschlag wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und der Niederschlag, der noch an den Wänden des oberen

Teils der Nutsche hängen könnte, mit bidest. Wasser in den Kolben gespült. Die Aufschlämmung des Niederschlages wird mit 20-30 ml 0,05 m-ÄDTA-Lösung versetzt und erwärmt. Nach Auflösung der festen Phase fügt man 10-15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 hinzu und läßt die Lösung 5 min lang kochen, kühlt ab und bringt sie quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben, füllt fast bis zur Marke auf und beläßt sie ungefähr 30 bis 60 min im Thermostaten bei 20°C. Dann füllt man exakt bis zur Marke auf und mißt die Extinktion in 1,000 cm-Küvetten am "Eppendorf" bei Verwendung des Filters Hg 546 nm.

Eine Reihe von Analysen, die nach dieser Vorschrift durchgeführt worden sind, befindet sich in der Tabelle 7.

Tabelle 7

Indirekte photometrische Bestimmung von Wismut

Filterphotometer "Eppendorf", 1,000 cm-Küvetten,
Filter: Hg 546 nm
Meßtemperatur: 20°C

Nr.	Bi(III) mg gegeben	mg gefunden	Fehler %
1	86,00	86,05	+0,06
2	84,40	84,43	+0,04
3	78,00	77,69	-0,40
4	73,40	73,39	-0,01
5	67,60	67,51	-0,13
6	65,60	65,22	-0,58
7	60,20	60,28	+0,13
8	59,20	59,36	+0,27
9	59,20	59,15	-0,08
10	56,40	56,22	-0,32
11	52,40	52,65	+0,47
12	41,80	41,70	-0,24
13	40,80	41,14	-0,83
14	40,80	40,62	-0,44
15	37,20	37,16	-0,11
16	32,60	32,51	-0,28

Standardabweichung = $\pm$ 0,36 %

IV. Indirekte photometrische Bestimmung des Cadmiums

1) Prinzip der Bestimmung

Da die Bestimmung des Cadmiums komplexometrisch nach der Fällung des Elementes als $[Cd(TCA)_2][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ nicht möglich war, wurde die photometrische Erfassung des Chroms als neues Bestimmungsverfahren ausgearbeitet.

Die Bestimmung von Cadmium nach Ausfällung als TCA-Reineckat hat vor allem Bedeutung in Gegenwart von Zink, da nach der Erfahrung von C. Mahr und H. Ohle [5] noch 0,1 % Cadmium im Zink durch einmalige Fällung genau zu bestimmen ist.

Die Fällung des Cadmiums wurde nach der Vorschrift von Mahr [5] durchgeführt.

KJ und KBr zeigten sich als ausgezeichnete Lösungsmittel des Niederschlages.

a) Eichkurve für die Cadmium-Bestimmung über den Cadmium-thiocarbamid-reineckat-Niederschlag

Es wurde eine größere Menge $Cd(TCA)_2(Rcke)_2$ gefällt und bei 110°C - 120°C getrocknet. Man wägt verschiedene Mengen des getrockneten Niederschlages ein, bringt jede Probe in einen Erlenmeyerkolben, versetzt sie mit 20 ml einer 10 % KJ-Lösung, mit 10 - 15 ml Acetatpufferlösung pH 4,5 und mit überschüssiger 0,05 m-ÄDTA-Lösung (20 - 25 ml), kocht 15 min, kühlt ab, bringt die Lösung quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben, füllt fast bis zur Marke auf, thermostatisiert 30 - 60 min lang und füllt dann genau bis zur Marke auf. Dann wird die Extinktion

der verschiedenen Proben am Filterphotometer "Eppendorf" in 1,000 cm-Küvetten unter Verwendung des Filters Hg 546 gegen bidest. Wasser gemessen.

Es wurden folgende Werte erhalten:

mg $Cd(TCA)_2(Rcke)_2$ pro 100 ml	mg Cd(II) pro 100 ml	Cr^E546
18,6	2,32	0,084
25,9	3,23	0,118
49,8	6,21	0,227
62,6	7,80	0,286
93,1	11,61	0,424

Diese Ergebnisse wurden rechnerisch wie schon auf Seite 26 ff. ausgewertet und folgende Koeffizienten erhalten:

$$r = 0,99999$$

$$a = -0,000356$$

$$b = 0,03659$$

daraus ergibt sich:

$$y = - 0,000356 + 0,03659\ x$$

$$x = \frac{Cr^E546 + 0,000356}{0,03659}\ \text{mg Cd(II)}$$

Es wurde festgestellt, wie zu erwarten war, daß man, wie bei Quecksilber und Wismut, nur 5 min zu kochen braucht, daß ÄDTA- und KJ-Überschuß keinen Einfluß haben, daß die Messung zwischen 15°C und 25°C durchgeführt werden kann und daß bei der Komplexierung der pH-Wert zwischen 4 und 5 liegen darf.

Die Überprüfung der Arbeitsvorschrift erfolgte an einer Lösung, die 2 mg/ml Cd(II) enthielt und durch entsprechendes Verdünnen einer FIXANAL-Lösung der Fa. Riedel-de Haën hergestellt wurde.

2) Arbeitsvorschrift für die indirekte photometrische Bestimmung des Cadmiums

Reagentien:

a) Salzsäurelösung, D_{20} 1,186 der Firma Riedel-de Haën.

b) 5 % bzw. 1 % Thiocarbamid-Lösung: Man löst 5 g bzw. 1 g TCA in 100 ml bidest. Wasser und filtriert durch Weißbandfilter ab.

c) Reineckesalz-Lösung: Man löst die nötige Menge des Reineckesalzes in 1%iger TCA-Lösung auf und filtriert. Diese Reagenzlösung muß für jede Bestimmung frisch hergestellt werden; sie sollte innerhalb 15 min nach Ansatz verbraucht werden.

d) 0,05 m-ÄDTA-Lösung: 18,61 g ÄDTA werden in bidest. Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

e) Acetatpufferlösung: Hergestellt durch Mischen von 1 n-Essigsäure und 1 n-Natriumacetatlösung und elektrometrisch kontrolliert.

f) Absoluter Alkohol

Durchführung der Bestimmung:

Die Cadmiumsalzlösung, die bis 1 n an Mineralsäure sein kann, versetzt man mit so viel 5%iger, filtrierter Thiocarbamidlösung, daß der Gehalt an TCA etwa 1 % beträgt. Zur Fällung des Cadmiums setzt man eine filtrierte, ebenfalls etwa 1 % TCA enthaltende Lösung von Reineckesalz in mäßigem Überschuß hinzu. Man läßt 30 - 60 min unter gelegentlichem Umschwenken in Eiswasser stehen und filtriert dann den blaßroten, feinkri-

stallinen Niederschlag durch einen Milliporefilter BDWP (0,6 µm Porendurchmesser) ab. Becherglas und Niederschlag wäscht man mit eiskalter, 1%iger TCA-Lösung aus und verdrängt das TCA der Waschflüssigkeit schließlich durch Auswaschen (3 - 4 mal) mit kleinen Mengen eisgekühltem absolutem Alkohol. Das Filterplättchen wird in einen Erlenmeyerkolben gegeben und der Niederschlag, der noch an den Wänden des oberen Teils des Filtergeräts hängen könnte, mit bidest. Wasser hineingespült.

Nach Zugabe von 1-2 g festem KJ wird bis zum Auflösen des Niederschlages erwärmt. Dann wird mit den nötigen Mengen 0,05 m-ÄDTA-Lösung und Acetatpufferlösung pH 4,5 versetzt und 5 min gekocht. Die abgekühlte Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben fast auf 100 ml aufgefüllt, 30 bis 60 min lang bei 20°C thermostatisiert und bis zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Extinktion in 1,000 cm-Küvetten am Photometer "Eppendorf" bei Verwendung des Filters Hg 546 nm gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit.

Eine Reihe von Analysen, die nach dieser Vorschrift durchgeführt worden sind, findet man in der Tabelle 8.

Tabelle 8

Indirekte photometrische Bestimmung von Cadmium

Filterphotometer "Eppendorf", 1,000 cm-Küvetten
Filter: Hg 546 nm
Meßtemperatur: 20°C

Nr.	Cd(II) mg		Fehler
	gegeben	gefunden	%
1	24,80	24,56	-0,98
2	24,20	24,51	+1,26
3	21,58	21,62	+0,19
4	20,60	20,68	+0,37
5	18,60	18,71	+0,51
6	16,40	16,35	-0,29
7	15,60	15,62	+0,12
8	14,40	14,67	+1,90
9	12,80	12,80	0,00
10	9,60	9,62	+0,16
11	8,40	8,51	+1,38
12	7,20	7,18	-0,32

Standardabweichung = $\pm$ 0,88 %

V. Zusammenfassung der Abschnitte A und B

In den vorhergehend dargelegten Untersuchungsergebnissen konnte im Abschnitt A die indirekte maßanalytische Bestimmung von Quecksilber und Wismut durch komplexometrische Titration des Chromgehaltes der als $Hg[Rcke]_2$ bzw. $Bi[Cr(SCN)_6]$ gefällten Metalle ausgearbeitet werden. Im Abschnitt B wird die indirekte photometrische Bestimmung von Quecksilber, Wismut und Cadmium beschrieben, die darauf beruht, daß der Chromgehalt der Fällung $Hg[Rcke]_2$, $Bi[Cr(SCN)_6]$ und $Cd(TCA)_2[Rcke]_2$ mit ÄDTA zum tiefgefärbten Chrom-ÄDTA-Komplex umgewandelt und photometrisch erfaßt wird.

Da mein Studienaufenthalt in Deutschland noch um einige Zeit verlängert worden war, wandte ich mich noch einem Problem der Röntgenfluoreszenz-Analyse zu, um auf diesem wichtigen und gerade in Marburg zur Zeit nach neuen Gesichtspunkten bearbeiteten Gebiet der Instrumentalanalyse eigene Erfahrungen sammeln zu können.

C. Indirekte röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander mit Jodid als Bezugsstandard

I. Problemstellung

Die Bestimmung von Elementen mit niedriger Ordnungszahl (OZ $<\sim$ 18) mit Hilfe der üblichen Röntgenfluoreszenz-Apparatur wird, gerade bei der Erfassung kleiner Mengen, dadurch erschwert, daß die von diesen Elementen ausgesandte Strahlung von geringer Intensität ist und wegen ihrer relativ großen Wellenlänge starker Absorption unterliegt.

Es wurde daher versucht, diese "leichten" Elemente in Form einer stöchiometrisch definierten Verbindung mit einem Element höherer Ordnungszahl zu koppeln und sie dadurch auf indirektem Wege röntgenfluoreszenzanalytisch zu bestimmen.

Von H. Jung [28] wurde nach diesem Prinzip die Bestimmung von Chlorid ausgearbeitet, dessen Menge als AgCl-Niederschlag auf Grund der Ag-Strahlung ermittelt wird. Es ist bei der üblichen Arbeitsweise schwierig, den AgCl-Niederschlag quantitativ und in geometrisch reproduzierbarer Form in den Strahlengang der Apparatur zu bringen. Deshalb wurde von H. Jung zusammen mit dem AgCl eine definierte Menge an AgJ ausgefällt, die als Bezugsstandard eine Kennzahl liefert, welcher Anteil der gesamten AgCl-Menge zur Anregung gebracht wurde.

Das Prinzip dieser Methode sei am Beispiel einer Chloridbestimmung gezeigt:

Zur Aufstellung einer Eichkurve werden Eichproben mit steigenden Chloridmengen, aber jeweils gleicher Jodidmenge angesetzt, so daß der Chloridgehalt variiert, während der Jodidgehalt in allen Proben gleich ist. Dann werden die Halogenide mit Silbernitrat gefällt, das Niederschlagsgemisch wird durch ein Milliporefilter abfiltriert. Von den abfiltrierten, getrockneten Silberhalogeniden werden die Silber- und Jodintensitäten der K_α-Linien gemessen und deren Verhältnis ausgerechnet. Das Intensitätsverhältnis von reinem Silberjodid ist unabhängig von der Niederschlagsmenge, weil AgJ stöchiometrisch im Molverhältnis 1:1 gebildet wird. Wenn der Niederschlag noch Silberchlorid enthält, erhöht sich die gemessene Silberintensität und damit das Verhältnis der Silber- zu Jod-Intensitäten, da das Spektrometer nicht zwischen dem Silber aus Silberchlorid und Silberjodid unterscheiden kann und nur die Gesamtintensität des Silbers im Niederschlag registriert. Die Vergrößerung des Intensitätsverhältnisses ist ein Maß für die in Lösung vorhandene Chloridmenge.

Folgende Form der Eichkurve ist für diese Methode charakteristisch:

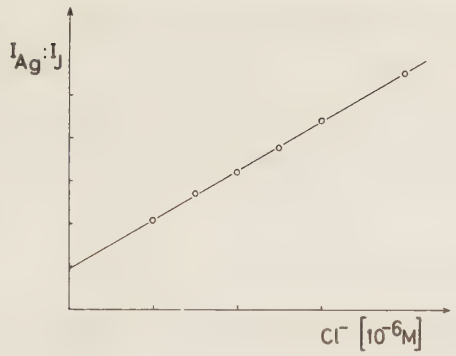

Abb. 2. Eichgerade für die Chloridbestimmung mit Jodid als Bezugsstandard

Bei unbekannter Chloridmenge wird die gleiche Menge Jodid wie bei den Eichproben zugesetzt, mit Silbernitrat gefällt und die Silber- und Jod-Intensität der K_α-Linien gemessen. Man bildet wieder das Intensitätsverhältnis $I_{Ag} : I_J$ und kann aus der Eichgeraden den zugehörigen Chloridgehalt ablesen.

H. Jung [28] hat nun auch versucht, Chlorid und Bromid nebeneinander mit Jodid als Bezugsstandard zu bestimmen. Er hat dabei folgende zwei Berechnungsmethoden angewandt:

a) für Chlorid:

Wenn aus vorangegangenen Messungen das Intensitätsverhältnis $I_{Ag} : I_{Br}$ $(= V_{Br})$ von reinem AgBr bekannt ist, so kann man mit diesem Verhältnis aus der gemessenen Brom-Intensität I_{Br} bei jeder Analysenprobe berechnen, wieviele Impulse der Silber K_α-Linie zum AgBr gehören:

$$I_{Ag(AgBr)} = I_{Br} \cdot V_{Br}$$

Subtrahiert man diese berechnete Impulszahl $I_{Ag(AgBr)}$ von den Gesamtimpulsen der Ag-Linie, so hat man den Einfluß des Silberbromids eliminiert. Die Restimpulse der Ag-Linie gehören nur zum Silberchlorid und Silberjodid. Wenn man jetzt das Verhältnis:

$$I_{Ag(AgCl + AgJ)} : I_J$$

bildet, so kann man die unbekannte Chloridmenge über eine Eichkurve bestimmen.

b) für Bromid:

Für die Ermittlung des Bromidgehaltes einer Probe gibt es nach Jung [28] zwei Berechnungsmöglichkeiten. In beiden Fällen muß man zuerst die Silberimpulszahl, die zum Silberjodid gehört, ermitteln. Dies geschieht in gleicher Weise, wie vorher beim AgBr beschrieben. Voraussetzung dafür ist, daß man das Verhältnis $I_{Ag} : I_J$ von reinem AgJ kennt.

1) Die erste Berechnungsmöglichkeit beruht darauf, daß man die Fluoreszenzintensität der Silber K_α-Strahlung des Silberbromidanteils mit dem Silberjodidanteil vergleicht. Da die Silberhalogenide im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, entspricht eine Impulszahl der Silber K_α-Linie von reinem AgJ gleichen Molprozenten von reinem AgBr und AgCl. Die Molprozente des Bezugsstandards Jodid sind bekannt. So ist eine Umrechnung auf die Bromidmenge möglich.

2) Bei der zweiten Bestimmungsmöglichkeit ermittelt man den Bromidgehalt über Eichkurven. Aus den berechneten Anteilen der Silber K_α-Strahlung von AgJ und AgBr des Niederschlagsgemisches

läßt sich auch der Anteil des AgCl bestimmen:

$$I_{Ag(AgCl)} = I_{Ag(gesamt)} - [I_{Ag(AgJ)} + I_{Ag(AgBr)}]$$

Der Strahlungsintensitätsanteil des AgCl wird von der gemessenen Silberintensität $I_{Ag(gesamt)}$ subtrahiert und danach das Intensitätsverhältnis:

$$I_{Ag(AgJ + AgBr)} : I_J$$

gebildet. Die so erhaltenen Werte benutzt man zur Aufstellung von Eichkurven und zur Ermittlung des unbekannten Bromidgehaltes der Analysenlösung.

Bei der praktischen Anwendung der geschilderten Bestimmungsmethoden ergab sich, daß sie zwar bei großen Chlorid- und Bromidmengen brauchbare Ergebnisse liefern, daß aber die Fehler stark ansteigen, wenn das Verhältnis der Mengen von Bezugsstandard und der zu bestimmenden Ionen zu groß ist.

Es ist jedoch eine Arbeitsweise denkbar, die einfacher als der von H. Jung vorgeschlagene Weg zur röntgenfluoreszenzanalytischen Bestimmung von Chlorid und Bromid führen könnte. Das Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche war es, diese Methode experimentell auszuarbeiten.

II. Methode zur Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander

1) Bestimmung der Summe der Konzentrationen an Chlorid und Bromid

Die neue Arbeitsweise ist eine logische Weiterentwicklung der unter Punkt I beschriebenen Bestimmung des Chlorids. Der nach Abzug einer dem zugegebenen Jodid entsprechenden Intensität der Silberstrahlung von der gemessenen gesamten Silberstrahlung verbleibende Rest war dort ein Maß für die Menge an Chlorid. Für den Fall, daß ein Gemisch von Chlorid und Bromid vorliegt, ist sie ein Maß für die Summe von Chlorid und Bromid, wenn beide in Molen gerechnet werden. Bei unbekannten Chlorid-Bromid-Gemischen ist das Molverhältnis dieser beiden Halogenide natürlich zunächst noch unbekannt. Zu seiner Festlegung ist eine weitere, unabhängige Bestimmungsmethode notwendig. Hierfür bietet sich in diesem Falle die direkte röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung des Bromides an, die auf Grund der Intensität der Brom-Strahlung des Präparates durchgeführt wird.

Auch in dieser Arbeitsweise macht die Mitfällung des AgJ-Bezugsstandards unabhängig von der quantitativen und reproduzierbaren Überführung des Niederschlages in die Apparatur. Dies gilt naturgemäß auch für das Chlorid/Bromid-Verhältnis unter der Bedingung, daß während der Fällung- und Transfer-Operationen keine Entmischung stattfindet.

In dieser Hinsicht bestanden zunächst Bedenken wegen des beträchtlichen Unterschiedes in den Löslichkeiten von AgCl und AgBr.

Da die Fällungen so durchgeführt werden, daß die Lösung nach

der Ausfällung ungefähr 10^{-3} normal an Ag(I)-Ionen ist, ver=bleiben beim Chlorid mit einem Löslichkeitsprodukt = 10^{-10} noch 10^{-7} Mol/l in Lösung. Bei Mengen von 10^{-6} Mol Chlorid in ungefähr 100 ml Lösung entsprechen die in Lösung verbleibenden 10^{-7} Mol/l Chlorid $\leq$ 1% der Gesamtmenge.

Da beim Bromid mit mehr als zehnfach kleinerer Löslichkeit die in Lösung verbleibende Menge mit $<$ 0,10% sehr klein ist, müßte also eine vollständige Ersetzung der molaren Menge an Chlor durch Brom eine Intensitätssteigerung um $\leq$ 1% erbringen. Ob sich dieser Effekt bemerkbar macht, sollte folgender Versuch klären:

Es wurde eine Reihe von je 10 Proben mit $5 \cdot 10^{-3}$ mMol Chlorid bzw. Bromid angesetzt und in Gegenwart einer konstanten Jodid-Menge gefällt. Dann wurden die Intensitäten der Jod- und Silber-K_α-Linien gemessen und das Verhältnis $I_{Ag}:I_J$ für Chlorid bzw. für Bromid ermittelt. Auf Grund der vorigen Überlegung müßte also der Unterschied dieser Verhältnisse ungefähr 0,2% betra=gen.

In der Tabelle 9 findet man die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 9

	Cl^-	Br^-
Mittelwert $I_{Ag}:I_J$	13,51	13,60
Standardabweichung	0,16	0,11

Tatsächlich liegt der Mittelwert des Verhältnisses $I_{Ag} : I_J$ für Bromid um 0,7% höher als der des Chlorids. Allerdings

zeigen die angegebenen Standardabweichungen deutlich, daß es sich um einen zufälligen Unterschied handelt. Der Fehler, der durch das unterschiedliche Löslichkeitsprodukt entstehen könnte, geht also in den übrigen Fehlern der Methode unter.

Es wäre daher möglich, die Eichkurve bei der Bestimmung der Gesamtmenge an Chlorid und Bromid so zu erstellen, daß man entweder nur Chlorid oder Bromid in den Eichproben verwendet. Am günstigsten ist aber, wenn man Eichproben mit je gleichen Chlorid- und Bromid-Konzentrationen ansetzt. So trägt man der Tatsache der unterschiedlichen Löslichkeitsprodukte am besten Rechnung, da sich bei $[Cl^-] = [Br^-]$ die Fehler halbieren und zu gleichen Teilen auf Chlorid und Bromid entfallen.

Durchführung

Es werden Eichproben mit molmäßig gleichen, aber in der Gesamtmenge steigenden Chlorid- und Bromidgehalten durch Vermischen von je 10, 15, 20, 25 und 30 ml 10^{-4} n-Chlorid- und Bromidlösung angesetzt. Zu jeder dieser Proben gibt man als konstante Jodidmenge je 10 ml einer 10^{-4} n-Jodidlösung als Bezugsstandard zu. Die Halogenide fällt man mit 0,1 n-Silbernitratlösung und erhält ein Niederschlagsgemisch aus Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid. Man filtriert den Niederschlag auf einem Milliporefilter ab, trocknet ihn bei ungefähr $40^{\circ}C$ und mißt die Jod- und Silberintensitäten der K_{α}-Linien. Das Intensitätsverhältnis von der gesamten Silbernettoimpulszahlen zum Jodnettoimpulszahlen

$$I_{Ag(gesamt)} : I_J$$

trägt man auf der Ordinate, die molare Gesamtkonzentration an

$[Cl^-]$ + $[Br^-]$ auf der Abszisse auf.

In Abbildung 3 ist eine Eichkurve aus den Werten der Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10

Eichkurve für die Cl^-+Br^--Bestimmung

Probe Nr.	Bezugsst. $J^-[10^{-6}M]$	Cl^- $[10^{-6}M]$	Br^- $[10^{-6}M]$	Cl^-+Br^- $[10^{-6}M]$	Verhältnis $I_{Ag}:I_J$
1	1,00	1,00	1,00	2,00	7,49
2	1,00	1,50	1,50	3,00	9,63
3	1,00	2,00	2,00	4,00	11,87
4	1,00	2,50	2,50	5,00	14,26
5	1,00	3,00	3,00	6,00	16,73

Steigung b = 0,231
Ordinatenabschnitt = 2,75
Korrelationskoeff. = 0,99955

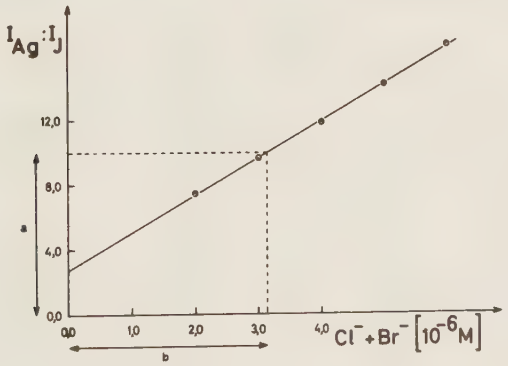

Abbildung 3. Eichkurve für die Bestimmung der Summe der Konzentrationen an $[Cl^-]$ + $[Br^-]$
a: aus den Messungen berechnetes Gesamt-Intensitätsverhältnis der Analysenprobe
b: ermittelte Gesamtkonzentration an $[Cl^-]$+$[Br^-]$

Bei Proben mit unbekanntem Halogenidgehalt setzt man die glei= che Menge des Bezugsstandards wie bei den Eichproben hinzu, fällt die Silberhalogenide aus und bestimmt das Intensitäts= verhältnis von $I_{Ag(gesamt)} : I_J$. Mit dem erhaltenen Wert, der in Abb. 3 durch a dargestellt wird, kann man anhand der Eich= kurve die zugehörige Gesamthalogenidkonzentration b ablesen.

Die Auswertung aller praktisch benutzten Eichkurven und Analy= sen wurde aber rechnerisch, wie es auf Seite 26 ff. beschrie= ben worden ist, durchgeführt.

Eine Reihe von Analysen sind in der Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11

Bestimmung der Summe der Konzentrationen an Cl^-+Br^-

Probe Nr.	gegeben Cl^- $[10^{-6}M]$	Br^- $[10^{-6}M]$	Cl^-+Br^- $[10^{-6}M]$	Verhält. $I_{Ag}:I_J$	gefunden Cl^-+Br^- $[10^{-6}M]$	Abw. %
1	1,00	3,00	4,00	11,95	3,98	-0,50
2	1,50	2,50	4,00	11,85	3,94	-1,58
3	1,50	2,00	3,50	10,94	3,54	+1,23
4	2,00	2,00	4,00	11,90	3,96	-1,04
5	2,00	1,50	3,50	10,63	3,41	-2,60
6	2,50	2,00	4,50	13,17	4,51	+0,18
7	2,50	1,50	4,00	12,23	4,10	+2,53
8	3,00	2,00	5,00	14,44	5,06	+1,15
9	3,00	1,00	4,00	11,99	3,997	-0,06
10	4,00	2,00	6,00	16,61	5,996	-0,06

2) Bestimmung von Bromid

Man mißt neben den Intensitäten von Silber und Jod auch die des Broms und trägt das Verhältnis $I_{Br} : I_J$ gegen die Bromid=

konzentration auf. Diese Eichkurve geht durch den Nullpunkt, da die Brom- und Jodintensitäten voneinander unabhängig sind.

Durchführung

Die Eichproben werden so angesetzt wie für die Gesamthalogenidbestimmung (siehe Seite 50). Es werden die Jod- und Brominten=sitäten der K_α-Linien gemessen. Man bildet das Intensitätsverhältnis von den Bromnettoimpulszahlen zu den Jodnettoimpulszahlen

$$I_{Br} : I_J$$

Auf der Ordinate trägt man dieses Verhältnis und auf der Abszisse die molare Bromidkonzentration auf.

In Abbildung 4 wird der Verlauf dieser Eichgeraden anhand von Werten aus der Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12

Eichkurve für die Bromidbestimmung

Probe Nr.	Bezugsst. J^- [10^{-6} M]	Br^- [10^{-6} M]	Verhält. $I_{Br}:I_J$
1	1,00	1,00	2,54
2	1,00	1,50	3,76
3	1,00	2,00	4,96
4	1,00	2,50	6,26
5	1,00	3,00	7,75

Steigung = 0,258

Ordinatenabschnitt = -0,114

Korrelationskoeff. = 0,99899

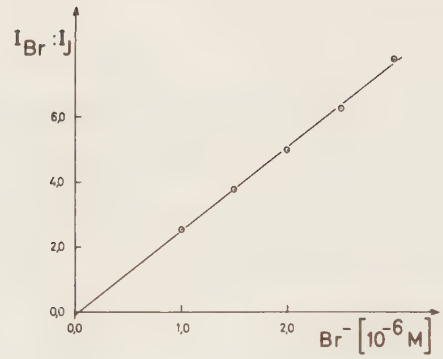

Abbildung 4. Eichkurve für die Bestimmung von Bromid

Die Ergebnisse von Analysen, die nach diesem Prinzip durchgeführt wurden, sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13

Bestimmung von Bromid

Probe Nr.	gegeben Br^- $[10^{-6}$ M]	in Gegenwart Cl^- $[10^{-6}$ M]	Verhält. $I_{Br}:I_J$	gefunden Br^- $[10^{-6}$ M]	Abw. %
1	3,00	1,00	7,65	3,01	+0,15
2	2,50	1,50	6,29	2,48	-0,87
3	2,00	1,50	5,21	2,06	+3,02
4	2,00	2,00	5,04	1,995	-0,28
5	1,50	2,00	3,78	1,51	+0,46
6	2,00	2,50	5,05	1,998	-0,08
7	1,50	2,50	3,92	1,56	+4,07
8	2,00	3,00	5,22	2,06	+3,21
9	1,00	3,00	2,54	1,03	+2,70
10	2,00	4,00	5,13	2,03	+1,47

3) Bestimmung des Chlorids

Die Chloridkonzentration wird einfach aus der Differenz zwischen der Gesamthalogenidkonzentration und der Bromidkonzentration ermittelt.

$$[Cl^-] = \left([Cl^-] + [Br^-]\right) - [Br^-]$$

Bei kleinen Chloridkonzentrationen ist wegen der Differenzbildung ein größerer prozentualer Fehler zu erwarten, da sich die Fehler der Gesamthalogenidbestimmung und der Bromidbestimmung auf den Chloridgehalt auswirken.

Ergebnisse bringt Tabelle 14.

Tabelle 14

Bestimmung von Chlorid

Die Werte wurden jeweils aus der Differenz zwischen den Werten von Tabelle 11 und Tabelle 13 ermittelt.

Probe	Cl^- [10^{-6} M]		Abweichung
	gegeben	gefunden	%
1	1,00	0,98	-2,45
2	1,50	1,46	-2,76
3	1,50	1,48	-1,15
4	2,00	1,96	-1,81
5	2,00	1,90	-4,90
6	2,50	2,51	+0,38
7	2,50	2,54	+1,60
8	3,00	2,99	-0,22
9	3,00	2,97	-0,99
10	4,00	3,97	-0,82

4) Arbeitsvorschrift für die Chlorid-Bromidbestimmung

Reagentien:

a) Je 10^{-4} n-Chlorid, Bromid- und Jodid-Lösungen, hergestellt durch entsprechendes Verdünnen der FIXANAL-Lösungen von Riedel-de Haën.
b) Je eine 6,5%ige und 0,7%ige HNO_3-Lösung p.a.
c) 0,1 n-Silbernitratlösung, hergestellt aus $AgNO_3$ p.a. und staub- und lichtgeschützt aufbewahrt.

Durchführung der Bestimmung

Zu den Eichproben, die je 10, 15, 20, 25 und 30 ml 10^{-4} n-Chlorid- und Bromidlösung enthalten, sowie zu den Analysenlösungen wird eine konstante Menge von Kaliumjodid als Bezugsstandard gegeben (10 ml 10^{-4} n-Jodidlösung). Mit 6,5%iger Salpetersäurelösung wird der Säuregehalt der Lösung auf etwa 0,7 % eingestellt. Man fällt die Halogenide mit 0,1 n-Silbernitratlösung bei Zimmertemperatur unter Schwenken des Becherglases und schneller Zugabe des Silbernitrates bei abgeschirmtem Sonnenlicht aus. Die zugesetzte Menge an Fällungsreagenz richtet sich nach dem Volumen der Analysenlösung. Es wurden jeweils 1 : 20 des Flüssigkeitsvolumens der Analysenlösung an 0,1 n-$AgNO_3$ zugegeben. Den bei den angewandten Mengen sehr geringen Niederschlag filtriert man nach halb- bis einstündigem Stehen, jedoch unbedingt vor völligem Absitzen und Klären der Lösung durch ein Milliporefilter BDWP (0,6 µm Porendurchmesser) ab, wäscht einmal mit 1 bis 2 ml 0,7%iger Salpetersäurelösung und viermal mit ca. 2 ml bidest. Wasser aus. Das Filterplättchen mit dem Niederschlag wird bei etwa 40°C getrocknet, danach in

den Probenhalter zwischen zwei Mylarfolien eingespannt und bei 12,37°C (J K_α-Linie), 16,00° (Ag K_α-Linie), 17,50° (Untergrundintensität für die beiden Linien), 25,00° (Untergrundintensität für die Bromlinie) und 29,92° (Br K_α-Linie) vermessen. Jede Linie wird mindestens dreimal neu eingestellt und vermessen, um statistische und apparative Fehler möglichst auszuschalten. Nach der Subtraktion der Untergründe werden die Intensitätsverhältnisse:

$$I_{Ag\ K_\alpha} : I_{J\ K_\alpha}$$

und

$$I_{Br\ K_\alpha} : I_{J\ K_\alpha}$$

gebildet, die zur Berechnung der Eichgeraden und der Analysenwerte benutzt werden.

Ergebnisse der nach dieser Vorschrift durchgeführten Analysen enthält die Tabelle 15.

Tabelle 15

Chlorid-Bromidbestimmung mit Jodid als innerem Bezugsstandard

Probe Nr.	Cl^-+Br^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %	Br^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %	Cl^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %
1	4,00	3,98	-0,50	3,00	3,01	+0,15	1,00	0,98	-2,45
2	4,00	3,94	-1,58	2,50	2,48	-0,87	1,50	1,46	-2,76
3	3,50	3,54	+1,23	2,00	2,06	+3,02	1,50	1,48	-1,15
4	4,00	3,96	-1,04	2,00	1,995	-0,28	2,00	1,96	-1,81
5	3,50	3,41	-2,60	1,50	1,51	+0,46	2,00	1,90	-4,90
6	4,50	4,51	+0,18	2,00	1,998	-0,08	2,50	2,51	+0,38
7	4,00	4,10	+2,53	1,50	1,56	+4,07	2,50	2,54	+1,60
8	5,00	5,06	+1,15	2,00	2,06	+3,21	3,00	2,99	-0,22
9	4,00	3,997	-0,06	1,00	1,03	+2,70	3,00	2,97	-0,99
10	6,00	5,996	-0,06	2,00	2,03	+1,47	4,00	3,97	-0,82
11	4,00	4,06	+1,49	2,00	2,03	+1,38	2,00	2,03	+1,61
12	4,00	3,97	-0,63	1,50	1,50	0,00	2,50	2,48	-0,98
13	4,00	4,11	+2,70	1,00	1,06	+5,89	3,00	3,05	+1,64
14	3,00	2,96	-1,24	1,50	1,48	-1,17	1,50	1,48	-1,32
15	4,00	3,95	-1,17	2,00	1,98	-1,06	2,00	1,97	-1,26

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Probe Nr.	Cl^-+Br^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %	Br^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %	Cl^- [10^{-6} M] gegeben	gefunden	Abw. %
16	4,00	3,95	-1,15	2,50	2,41	-3,43	1,50	1,54	+2,63
17	3,50	3,67	+5,06	2,00	2,07	+3,75	1,50	1,60	+6,81
18	5,00	5,13	+2,60	2,50	2,57	+2,94	2,50	2,55	+2,27
19	3,50	3,61	+3,28	1,50	1,55	+3,64	2,00	2,06	+3,01
20	4,00	3,97	-0,71	1,50	1,52	+1,53	2,50	2,45	-2,05
21	6,00	5,93	-1,09	3,00	2,96	-1,34	3,00	2,97	-0,83
22	5,00	4,91	-1,84	2,00	1,94	-2,95	3,00	2,97	-1,10
23	4,00	4,05	+1,18	1,00	1,05	+4,58	3,00	3,001	+0,05
24	6,00	6,12	+1,93	2,00	2,03	+1,39	4,00	4,09	+2,21

III. Zusammenfassung des Abschnittes C

Gemische mit 35 - 150 µg (ca. 1 - $4 \cdot 10^{-6}$ Mol) Chlorid und 80 - 320 µg (ca. 1 - $4 \cdot 10^{-6}$ Mol) Bromid lassen sich mit 1,0 µMol Jodid als Bezugsstandard durch Fällung mit 0,1 n-Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung und Abfiltrieren auf BDWP Milliporefilter röntgenfluoreszenzanalytisch bestimmen. Man ermittelt zuerst die Gesamthalogenidkonzentration an Cl^- + Br^- durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse $I_{Ag}:I_J$. Die Bromidkonzentration wird aus dem Intensitätsverhältnis $I_{Br}:I_J$ berechnet, der Chloridgehalt ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der Summe von Cl^- + Br^- und Br^-.

Bei kleinen Chloridkonzentrationen ist ein größerer prozentualer Fehler wegen der Differenzbildung festzustellen, doch kann man auf Grund der Erfahrungen aus der Dissertation [28] von H. Jung annehmen, daß die in dieser Arbeit benutzten Mengen an Chlorid und Bromid nicht die Grenze der Anwendbarkeit dieser Methode bezeichnen.

D. Literaturverzeichnis

[1] C. Mahr, Z. anorg. allg. Chem. 208, 313 (1932)

[2] C. Mahr, Z. analyt. Chem. 93, 433 (1933)

[3] C. Mahr, Z. anorg. allg. Chem. 225, 386 (1935)

[4] C. Mahr, Z. analyt. Chem. 104, 241 (1936)

[5] C. Mahr, H. Ohle, Z. analyt. Chem. 109, 1 (1937)

[6] C. Mahr, Angew. Chem. 53, 257 (1940)

[7] C. Mahr, Z. analyt. Chem. 120, 6 (1940)

[8] C. Mahr, W. Denck, Arch. Eisenhüttenwes. 26,271 (1955)

[9] C. Mahr, W. Denck, Z. analyt. Chem. 149, 67 (1956)

[10] R. Montequi, J. Gonzáles, Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química 31, 242 (1933)

[11] H. Stamm, M. Goehring, Z. analyt. Chem. 115, 1 (1938/39)

[12] G. Ackermann, W. Kaden, Z. analyt. Chem. 214, 88 (1965)

[13] H. Flaschka, H. Abdine, Chem. Anal. 45, 58 (1956)

[14] G. Schwarzenbach, H. Flaschka: Die komplexometrische Titration, 5. Auflage. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965

[15] E. Banyai, E. Gere, L. Erdey, Talanta 4, 133 (1960)

[16] R. Přibil, Talanta 13, 1224 (1966)

[17] G. Singhal, K. Tandon, Talanta 14, 1351 (1967)

[18] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage, 2. Band. S. 1202. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1962

[19] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. Chrom, Teil C, S. 361. Verlag Chemie, Weinheim 1965

[20] G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Helv. Chim. Acta 31, 459 (1948)

[21] C. Furlani, G. Morpurgo, G. Sartori, Z. anorg. allg. Chem. 303, 1 (1960)

[22] R. Přibil, J. Klubalová, Collect. Czech. Chem. Commun. 15, 42 (1950)

[23] R. Fernández, E. Alonso, Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, Serie B. 51, 47 (1955)

[24] U.G. Goryushina, E.Ya. Gaĭlis, Zavodskaya Lab. 21, 642 (1955), durch Chem. Abstr. 49, 15625a (1955)

[25] Yu.I. Usatenko, E.A. Klimkovich, Tr. Komis. po. Analit. Khim., Akad. Nauk. SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. Khim. 8, 169 (1958), durch Chem. Abstr. 52, 19694 h (1958)

[26] G. den Boef, W.J. de Jong, G.C. Krijn, H. Poppe, Anal. Chim. Acta 23, 557 (1960)

[27] K. Doerffel: Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen, 2. Auflage. Springer-Verlag 1965

[28] H. Jung, Dissertation, Marburg 1968

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Mahr, danke ich herzlich für seine wertvollen Ratschläge und wohlwollende Unterstützung,

Herrn Dr. G. Stork für seine Anregungen und Förderung bei der Durchführung der röntgenfluoreszenzanalytischen Arbeiten.

Außerdem möchte ich danken den Herren Dr. H. Klamberg und Dr. K. Müller

sowie Dr. B. Seeger (Chile)

und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums.

Lebenslauf

Am 30. Juni 1941 wurde ich als dritte Tochter des Landwirtes Ichiro Takayama aus Tokio (Japan) und seiner Ehefrau Marta, geb. Aguilera, in Concepción (Chile) geboren.
Von 1948 bis 1951 besuchte ich die Volksschule in Concepción und anschließend von 1952 bis 1957 das Staatliche Lyzeum für Mädchen (Liceo Fiscal de Niñas) der gleichen Stadt. Im Januar 1958 legte ich in Concepción die Reifeprüfung ab (Bachillerato con mención en Biología).
1958 nahm ich an einer Krankenschwester-Ausbildung an der Medizinischen Fakultät der Universität in Concepción (Universidad de Concepción) teil.
Im März 1959 begann ich mit dem Studium der Chemie und Pharmazie an der gleichen Universität. Am 19. Mai 1965 schloß ich es mit dem Staatsexamen an der Staatsuniversität in Santiago (Universidad de Chile) ab.
Der Deutsche Akademische Austauschdienst gab mir durch Gewährung eines Stipendiums die Möglichkeit zu einem Studienaufenthalt in der Bundesrepublik Deutschland. Im SS 1966 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. C. Mahr, Inhaber des Lehrstuhls für Analytische Chemie, mit den experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Dissertation im Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Meine akademischen Lehrer in Deutschland waren die Herren Professoren und Dozenten:
Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Schäfer, Schmid, Schönhaar und Starke.